

First Hit☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L4: Entry 87 of 102

File: JPAB

Dec 12, 2000

PUB-NO: JP02000345037A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000345037 A

TITLE: COMPOSITE MATERIAL, ITS PREPARATION, AND METHOD FOR TREATMENT

PUBN-DATE: December 12, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MACHIDA, KENICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UNIV OSAKA

APPL-NO: JP11160475

APPL-DATE: June 8, 1999

INT-CL (IPC): C08 L 83/02; C07 C 49/92; C08 G 77/02; C08 K 5/56; G02 B 1/00; H01 S 3/06; C07 D 471/04; C07 F 5/00; C07 F 7/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the luminescent performances, stability, and durability by forming an europium phenanthroline complex dispersion ORMOSIL composite material treated with hexamethyldisilazane.

SOLUTION: The reaction of a composite material prepared by dispersing a europium phenanthroline complex and an organic dye such as Rhodamine in an inorganic/organic matrix such as an ORMOSIL prepared by a wet sol-gel method is allowed to proceed in an alcohol solution of hexamethyldisilazane or its vapor to convert the silanol groups on the external surface or internal surface of the composite material into trimethylsiloxane groups to improve the stability of the composite material against a water vapor or a solvent. Further, the hydrophobicity treatment effects a decrease in the silanol group concentration, effects a decrease in a rate of the radiationless transition ascribable to the OH group stretching vibration causing the quenching of a rare earth complex and an organic dye molecule, and therefore effects an increase in the luminescent intensity of the composite material.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

First Hit☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L14: Entry 10 of 11

File: DWPI

Dec 12, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2001-303243

DERWENT-WEEK: 200143

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Composite for high intensity fluorescent materials, contains europium phenanthroline complex dispersed in hexamethyldisilazane

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

UNIV OSAKA

OSAU

PRIORITY-DATA: 1999JP-0160475 (June 8, 1999)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2000345037 A	December 12, 2000		006	C08L083/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000345037A	June 8, 1999	1999JP-0160475	

INT-CL (IPC): [C07 C 49/92](#); [C07 D 471/04](#); [C07 F 5/00](#); [C07 F 7/18](#); [C08 G 77/02](#); [C08 K 5/56](#); [C08 L 83/02](#); [G02 B 1/00](#); [H01 S 3/06](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000345037A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The ORMOSIL composite contains europium phenanthroline complex dispersed in hexamethyldisilazane. ORMOSIL is manufactured from tetraethoxysilane and diphenyldiethoxysilane by a sol-gel method.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) Preparation of composite in which inorganic-organic hybrid luminescent material doped with rare earth beta -diketone complex is formed by a sol-gel method; and (ii) Processing of composite in which rare earth beta -diketone bonded composite is surface treated with aqueous ammonium solution.

USE - For high intensity fluorescent material, rod of laser oscillation or microsphere, converging board of solar light using the fluorescence and amplifier for optical fibers.

ADVANTAGE - The composite has good light emission property, mechanical strength, and good water repellency as a silanol group is present. Reduction in light emission strength is prevented as water present in the matrix is removed. The light

emission property is improved as the composite is surface treated with aqueous ammonium solution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: COMPOSITE HIGH INTENSITY FLUORESCENT MATERIAL CONTAIN EUROPIUM PHENANTHROLINE COMPLEX DISPERSE

DERWENT-CLASS: A89 E11 E12 L03 P81

CPI-CODES: A06-A00B; A08-E04; E05-E03; E05-P; L03-G02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B414 B720 B732 B744 B798 B832 M210 M211 M250 M283

M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M904 M905

Q454 R021

Specific Compounds

04617K 04617M 16515K 16515M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A763 A960 C710 D000 E220 F012 F211 H401 H481 H685

H721 J581 M280 M311 M312 M320 M321 M332 M343 M344

M349 M362 M371 M391 M411 M510 M511 M520 M521 M530

M540 M630 M782 M904 M905 Q454 R021

Ring Index

03480

Specific Compounds

A3YWHK A3YWHM

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G2288 G2277 G2266 D01 Si 4A D11 D10 D19 D18 D76 D32 D50 D93 F87 F86 ; R06010 D01 D11 D10 D50 D88 F87 ; H0011*R ; P1445*R F81 Si 4A ; S9999 S1365 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q8264*R ; Q9999 Q8355 Q8264 ; Q9999 Q8344 Q8264 ; Q9999 Q8968*R ; K9858 K9847 K9790 ; B9999 B4308 B4240

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-093225

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-217869

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-345037
(P2000-345037A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 83/02		C 0 8 L 83/02	
C 0 7 C 49/92		C 0 7 C 49/92	
C 0 8 G 77/02		C 0 8 G 77/02	
C 0 8 K 5/56		C 0 8 K 5/56	
G 0 2 B 1/00		G 0 2 B 1/00	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-160475

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999. 6. 8)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年3月1日 発行の「日本学術振興会 未来開拓学術研究推進事業 光科学 ニューズレター第2号 (第1回公開シンポジウム要旨集)」に発表

(71) 出願人 391016945

大阪大学長

大阪府吹田市山田丘1番1号

(72) 発明者 町田 憲一

大阪府箕面市栗生間谷西1-4-5-401

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

(54) 【発明の名称】 複合体とその調製法および処理法

(57) 【要約】

【課題】 安定性、耐熱性、発光強度を高める。

【解決手段】 ソルーゲル法により得た発光体分散ORMO SIL 複合体を、ヘキサメチルジシラザンで脱水処理、あるいはアンモニウム処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ヘキサメチルジシラザンで処理された、ユウロビウムフェナントロリン錯体分散ORMOSIL 複合体。

【請求項2】ジシラザンで処理された、ユウロビウムβ-ジケトン錯体分散ORMOSIL 複合体。

【請求項3】希土類β-ジケトン錯体を含有するORMOSIL 複合体。

【請求項4】希土類β-ジケトン錯体をドーブした無機-有機ハイブリッド発光材料をゾルーゲル法により調製することを特徴とする複合体の調製法。

【請求項5】希土類β-ジケトン錯体結合ORMOSIL 複合体をアンモニウム水溶液で表面処理することを特徴とする複合体の処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ORMOSIL (Organically Modified Silicates) 複合体に関する。詳しくは、湿式ゾルーゲル法により誘導される有機成分と無機成分とがハイブリッド化した複合光学材料を中心に適用される。特に、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素を導入した発光材料の発光効率、安定性および耐久性の向上に効果があり、高輝度蛍光体、レーザー発振用ロッドもしくは微小球、蛍光を利用した太陽光の集光板、光ファイバ増幅器、などに主として適用できる。また、湿式ゾルーゲル法により誘導される無機-有機複合体は、シラノールと有機シラノールから誘導されるORMOSIL を中心にこれまで盛んに研究され、その良好な透明性から新しいガラス材料として注目され、酸素透過能を有するコンタクトレンズなどとして既に一部のものは実用化されている。また、未だ研究段階ではあるが、これらに優れた発光特性を有する希土類錯体および*

*有機色素分子を導入した複合体は、良好な機械的強度を兼ね備えることから新規な光学材料、例えば蛍光体、レーザー材料として注目されている。

【0002】

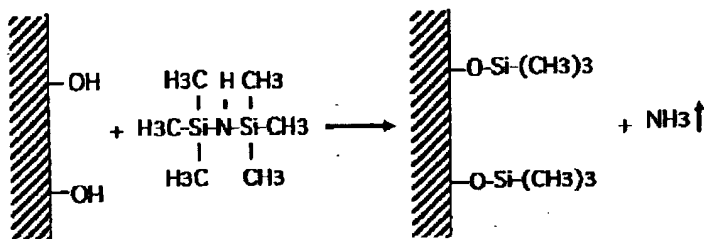
【従来の技術】しかしながら、ゾルーゲル法を用いて作製されるシリカ系ガラスは、内部にシラノール基が残存するため、水などを吸収し易く、マトリックスとしての安定性や透光性の低下、および内部に導入した色素や金属錯体の発光効率の低下原因となっていた。また、これらの複合体は湿式ゾルーゲル法により誘導されることに加え、系内に希土類錯体や色素分子などの有機化合物を含むことから加熱処理を施すことができず、多数のシラノール基が脱水縮重合されることなく依然として内部に残存する。このため既存の方法で得られた複合体は、このシラノール基のために熱、湿度、薬品などに侵され易く、本来の優れた光学的機能を十分に発揮するまでには至っていない。また、未だ研究段階ではあるが、これらに優れた発光特性を有する希土類錯体および*

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、湿式ゾルーゲル法により誘導されるORMOSIL マトリックスに、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素分子を導入した複合体を中心に、発光輝度の低下ならびに水、溶媒に対する耐久性の低下の原因となる複合体内部に存在するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザン等を用いて、液相もしくは気相で処理することで【化1】に示す反応を誘発せしめ、複合体表面の効果的な脱水化により、所望の発光性能、安定性、耐久性を実現しようとするものである。

【0004】

【化1】



【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の構成は以下のとおりである。

(1) 複合体は、ヘキサメチルジシラザンで処理された、ユウロビウムフェナントロリン錯体分散ORMOSIL 複合体である。

(2) 複合体は、ジシラザンで処理された、ユウロビウムβ-ジケトン錯体分散ORMOSIL 複合体である。

(3) 複合体は、希土類β-ジケトン錯体を含有するORMOSIL 複合体である。

※(4) 複合体の調製法は、希土類β-ジケトン錯体をドーブした無機-有機ハイブリッド発光材料をゾルーゲル法により調製することを特徴とする。

(5) 複合体の処理法は、希土類β-ジケトン錯体結合ORMOSIL 複合体をアンモニウム水溶液で表面処理することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、湿式ゾルーゲル法により誘導されるORMOSIL マトリックスに、優れた発光特性を有する希土類錯体および有機色素分子を導入した複

体内部に残存するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザンを用いて液相もしくは気相で処理することで〔化1〕に示す反応を誘発せしめ、複合体表面の効果的な脱水化を促し、所望の発光性能と耐久性を実現する。

【0007】本発明は、 π 電子共役部位を有するビピリジル(bpy)、フェナントロリン(phen)およびこれらの誘導体、または、 β -ジケトン系化合物を配位子とするテルビウム(Tb)、ユウロピウム(Eu)などの希土類錯体、または、ローダミンなどの有機色素を、湿式ゾルーゲル法により誘導され、優れた透光性と多様な屈折率を発現するORMOSILに代表されるシリカまたは有機シロキサンを主要成分とした無機-有機ハイブリッドマトリックスに導入、分散した複合体に残存するシラノール基を、ヘキサメチルジシラザンに代表される脱水化剤で希土類錯体および有機色素の本来の光学機能を損なうことなく処理し、トリメチルシロキサン基に変換すること

で、それら複合体の水、水蒸気もしくは溶媒に対する耐久性を飛躍的に向上させるものであり、上記に関連した脱水化処理を、ヘキサメチルジシラザンの液相または気相で行うことができる。

【0008】また、ヘキサメチルジシラザンなどの脱水化剤を用いた処理の際発生するアンモニアあるいは付加的に加えたアンモニアにより、希土類錯体配位子または有機色素分子の π 電子共役部位を安定化することで、希土類錯体あるいは有機色素の発光性能を促進することができる。

【0009】本発明では、湿式ゾルーゲル法により希土類錯体と有機色素をORMOSILなどの無機-有機マトリックスに分散した複合体を、ヘキサメチルジシラザンのアルコール溶液中あるいは同蒸気中で〔化1〕の反応を進行させることにより、複合体の外あるいは内表面のシラノール基を効果的にトリメチルシロキサン基に変換し、水、水蒸気あるいは溶媒に対する複合体の安定性を飛躍的に向上させることができる。また、この脱水化処理によりシラノール基濃度が減少し、希土類錯体および有機色素分子の消光の原因となっていた、O-H基の伸縮振動に基づく無輻射遷移の割合を効果的に低減することができ、複合体の発光強度の大幅な増大をはかることが可能となる。さらに、脱水化処理の際に発生するアンモニアにより、希土類錯体の配位子および有機色素分子の π 電子共役部位が安定化され、同様に複合体の発光強度を大幅に増大させることができる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。図1は、 π 電子共役部位を有するビピリジル、フェナントロリンおよびこれらの誘導体、または、 β -ジケトン系化合物を配位子とするテルビウム、ユウロピウムなどの希土類錯体、または、ローダミンなどの有機色素を、湿式ゾルーゲル法によりORMOSILに代表されるシリカまたは有機シロキサンを主

要成分とした有機-無機ハイブリッドマトリックスに分散、導入した複合体を、ヘキサメチルジシラザンのアルコール溶液を乾燥雰囲気中、室温から60℃で数日間処理する(湿式法)、または、乾燥雰囲気あるいは真空封管中、室温から120℃で数日間処理する(乾式法)ことで、〔化1〕に示す反応に従い、シラノール基を希土類錯体および有機色素の本来の光学機能を損なうことなくトリメチルシロキサン基に変換し、複合体に脱水性を付与する工程図を示したものである。ここで、湿式法はマトリックス内に分散、導入した希土類錯体または有機色素が、ヘキサメチルジシラザン溶液の作製に使用するアルコールなどの溶媒に可溶でない場合に有効であり、簡便で温和な条件で〔化1〕に示す反応を進行させることができる。一方、希土類錯体または有機色素が溶媒に可溶な場合は乾式法が有効であり、複合体の乾燥と〔化1〕に示す反応を同時に行うことができる。

【0011】図2は、ゾルーゲル法によりテトラエトキシシランとジフェニルジエトキシシランから作製したORMOSILマトリックス中に、塩化ユウロピウムフェナントロリン錯体を分散、導入した複合体粉末を、ヘキサメチルジシラザンのエタノール溶液中、室温で3日間処理した後、その蛍光スペクトル強度の初期値に対する経時変化を、未処理の試料のそれと併せて示したものである。脱水化処理した複合体粉末は、処理前のものに比べ大気中での発光強度の低下が著しく抑制された。これは、複合体内部に残存していたシラノール基が〔化1〕に示す反応に従い、トリメチルシロキサンに変換されることにより、試料が効果的に脱水化され、外部から錯体の無輻射遷移を誘発する水等の侵入が効果的に抑制されたためと考えられる。

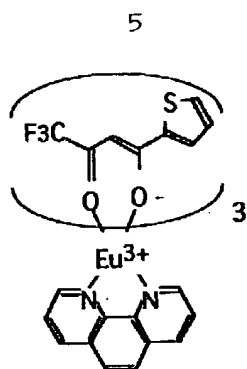
【0012】さらに、ユウロピウムフェナントロリン錯体(Eu(phen)₂Cl₃)を分散したORMOSIL複合体をヘキサメチルジシラザンで、エタノール溶液中、60℃で1日間処理し、室温で、大気中に放置した場合にも、同様の結果が得られた。

【0013】また、ユウロピウム β -ジケトン錯体(Eu(TTA)₃phen)を分散したORMOSIL複合体では、ジシラザンで処理することによりマトリックス内に残存する水が除去され、発光強度がさらに増大することが明らかとなった。

【0014】図3は、ゾルーゲル法によりテトラエトキシシランとジフェニルジエトキシシランから作製したORMOSILマトリックス中に、塩化ユウロピウムトリテノイルトリフルオロアセトンモノフェナントロリン錯体〔化2〕参照を導入した複合体粉末を、ヘキサメチルジシラザンのエタノール溶液中、室温で3日間処理後、空气中、50℃で5時間乾燥して得られた試料の蛍光スペクトルを、処理前のものと併せて示したものである。

【0015】

【化2】

Eu(TTA)₃phen 錯体

【0016】励起スペクトルに見られる幅広いピークは錯体の配位子によるものであり、配位子からユウロピウムイオンへの効率的なエネルギー移動により、複合体は良好な赤色の発光を示した。特に、ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体は、未処理のものとは比べ発光強度がおおよそ50%近くも増大した。これは、酸を触媒として得られたORMOSIL 複合体マトリックス中でケトン型に異性化した希土類錯体の配位子が、脱水処理の際発生するアンモニアのために当初のエノール型に戻り、これにより励起エネルギーの吸収、伝達に有利な π 電子共役部位が効果的に安定化されたためと考えられる。

【0017】図4は、図3で示した複合体粉末を大気中、5時間乾燥あるいは加熱処理した試料の、市販のランプ用蛍光体Y (P, V) O₄ : Euに対する相対発光強度を、処理温度に対して図示したものである。

【0018】この図より、ヘキサメチルジシラザンにより脱水処理された複合体は、未処理のものとは比べ熱安定性も向上した。特に、150℃での処理でも相対発光強度はおおよそ60%の高い値を維持していた。これより、得られた複合体の可視光域における高い透光性と良好な成型加工性は、これら複合体本来の優れた発光特性に基づく新規な光学材料を提供することができる。

【0019】希土類 β -ジケトン錯体含有ORMOSIL 複合体を調製して、その発光特性を調べた。ユウロピウム(III) β -ジケトン錯体と結合した透明ORMOSIL 複合体バルク材料を調製し、それらの発光特性を調べた結果、適当な条件下でアンモニウム水溶液で複合体粉末を表面処理した場合、高相対発光強度の蛍光体を得られた(70%対Y (P, V) O₄ : Eu)。ゾルーゲル法は、[Eu(phen)₂]Cl₃と[Tb(bpy)₂]Cl₃等の希土類錯体をドープした特殊な光発光無機-有機ハイブリッド材料、例えばORMOSIL 複合体を調製するのに効果的な方法であることがわかり、これらの複合体は高発光強度および耐熱性を示すことが分かった。しかし、ランタノイド β -ジケトンキレート含有ORMOSIL 複合体材料に関しては少数の研究者が研究したに過ぎなかった。実験では、テトラエ

トキシシラン (TEOS)、トリエトキシフェニルシラン (TEPS)、THF、エタノール、および水を、1-x : x : 4 : 2 : 4 (x=0.3-0.8) のモル比で混合したものを、希塩酸で触媒して、1時間還流し、DMF中に溶解したEu (III) β -ジケトン錯体を種々の量で、得られた均一なゾル溶液に添加した。その後、錯体ドープゾル溶液を50℃で数日間維持し、固体化したORMOSIL 複合体材料を得た。スペクトロメータで、得られた蛍光体の発光特性を調べた。その結果、UV照射によりシャープな赤色発光を示す透明なORMOSIL 複合体バルク材料を、最適な調製条件下に得た。図5に、ORMOSIL マトリックスのTEOSとTEPSの前駆体組成物に対して、種々の量のEu (TTA)₃phen (TTA : テノイルトリフルオロアセトン) と結合した複合体材料の相対発光強度依存性を示す。複合体材料の発光強度は有機シランの量に応じて変動し、TEOS/(TEOS+TEPS) が0.4のとき、最大値であった。図中、Eu(TTA)₃phenの量をxmol%とし、aはx=1mol%、bはx=2mol%、cはx=3mol%の場合を示す。熱処理した試料の発光強度は250℃までの温度の上昇につれて徐々に減少した。しかし、ORMOSIL : Eu(TTA)₃phen複合体材料をアンモニウム水溶液で表面処理すると、発光強度が上昇した(〜70%対従来のランプ用蛍光体Y (P, V) O₄ : Eu)。

【0020】

【発明の効果】本発明によると、複合体内部に残存していたシラノール基が脱水処理され、外部から錯体の無輻射遷移を誘発する水等の侵入が効果的に抑制されると共に、マトリックス内に残存する水が除去される結果、処理前のものに比べ、大気中での発光強度の低下が著しく抑制され、かつ発光強度がさらに増大することが明らかとなった。また、アンモニウム水溶液で複合体の表面処理を行うことにより、発光強度が増大した。

【図面の簡単な説明】

【図1】希土類錯体または有機色素分子を分散、導入した無機-有機複合体の粉末あるいは成形体を脱水処理する工程を示す図である。

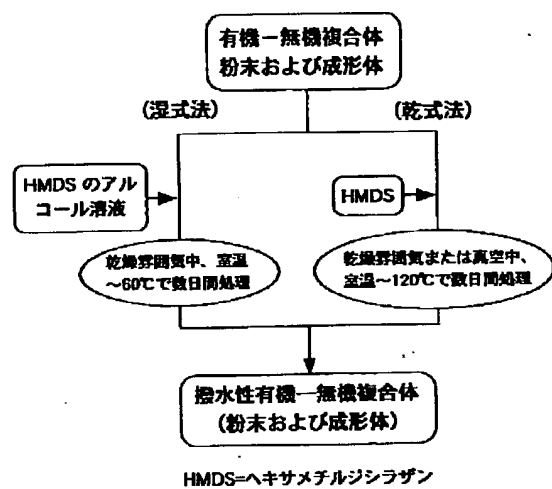
【図2】ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体粉末について、蛍光スペクトル強度の初期値に対する経時変化を、未処理の試料のそれと併せて示した図である。

【図3】ヘキサメチルジシラザンで処理した複合体の蛍光スペクトル(b)を、処理前のもの(a)と併せて示した図である。

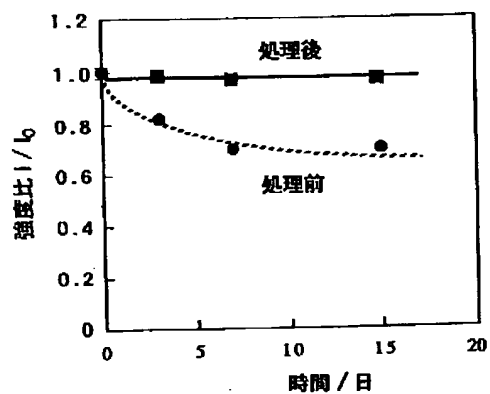
【図4】図3で示した複合体粉末について、市販のランプ用蛍光体Y (P, V) O₄ : Euに対する相対発光強度を、処理温度に対して示した図である。

【図5】TEOS/(TEOS+TEPS) および錯体量に対するORMOSIL 複合体の相対発光強度依存性を示す。

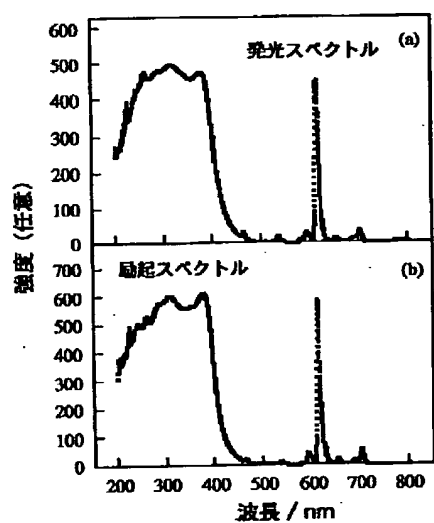
【図1】



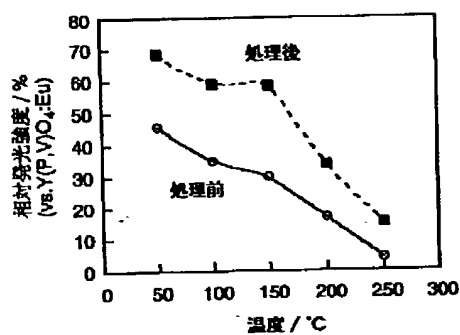
【図2】



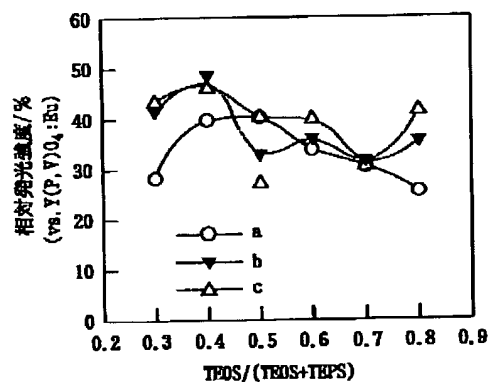
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームド(参考)
H 0 1 S 3/06		H 0 1 S 3/06	B
// C 0 7 D 471/04	1 1 2	C 0 7 D 471/04	1 1 2
C 0 7 F 5/00		C 0 7 F 5/00	D
7/18		7/18	Y